This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-034110

(43) Date of publication of application: 07.02.1997

(51)Int.CI.	G03F	7/029	
	B41C	1/00	
	G03F	7/00	
	G03F	7/004	
	G03F	7/027	•
	G03F	7/031	
		7/20	

(21)Application number : 07-180086

(71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

17.07.1995

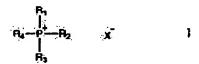
(72)Inventor: NAKAYAMA NORITAKA

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, METHOD FOR GENERATING RADICAL, PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR PRODUCING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND PRODUCTION OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable compsn. having satisfactory preservability, capable of writing with IR and capable of forming an image having satisfactory resolution and sensitivity, to provide a method for generating radicals with IR highly sensitively, to obtain a photosensitive material having high photosensitivity in a near IR region as the oscillation wavelength region of semiconductor laser and excellent in shelf stability and to produce a planographic printing plate using the photosensitive material.

SOLUTION: This photopolymerizable compsn. contains a polymerizable compd., at least one of onium salts represented by general formulae I–IV, a photothermic conversion element and a radical generating agent on a substrate. In the formulae I–IV, each of R1–R4 and R10–R13 is alkyl, aryl or aralkyl, R1–R4 may bond to one another to form a ring, R10–R13 may bond to one another to form a ring, each of



$$\begin{array}{ccc} R_{S} & & \\ I_{\uparrow} & R_{\delta} & X \end{array}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

aryl and X- is a counter anion.

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

R5-R7 is alkyl or aryl, R5-R7 may bond to one another to form a ring, each of R8 and R9 is

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出度公開番号

特開平9-34110

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. ⁶		說別配号	庁内整理番号	FI					技術表示箇所
G03F	7/029			G 0 3	3 F	7/029			•
B41C	1/00			B4:	1 C	1/00			
G03F	7/00	503		G 0 3	3 F	7/00		503	
	7/004	501				7/004		501	
	7/027	502				7/027		502	
	•		審查請求	未請求	請求	頃の数7	OL	(全 21 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顯平7-180086		(71)	出願人				
							株式会		
(22)出廣日 平		平成7年(1995)7	成7年(1995)7月17日					西新宿1丁目	26番2号
				(72)	発明者	•			
						東京都 社内	日野市	さくら町1番	地コニカ株式会
		•							
				1					

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の 作成方法

(57)【要約】

【目的】 赤外光で普込ができ、解像度、感度の良好な 画像を形成でき、保存性の良好な光重合性組成物、赤外 光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方 法、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に 高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版 作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法 を提供する。

【構成】 支持体上に、重合性化合物、下記一般式 (I)、(II)、(III) 又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】

 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{10} \sim R_{13}$:アルキル基、アリール基、アラルキル基、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{10} \sim R_{13}$ が各々、互いに結合して環を形成しても可。 R_5 、 R_6 、 R_7 :アルキル基、アリール基、 $R_5 \sim R_7$ が互いに結合して環を形成しても可。 R_8 、 R_9 :アリール基、 X^* :対アニオン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、重合性化合物、下配一般式(I)、(II)、(III) 又は(IV) で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

【化1】 一般式(I)

$$\begin{array}{ccc}
R_1 \\
\downarrow \\
R_4 - P - R_2 \\
\downarrow \\
R_3
\end{array}$$

一般式(Ⅱ)

一般式(凹)

一般式(Ⅳ)

(式中、R1~R4及びR10~R13 は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R1~R4及びR10~R13 が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R5、R6及びR7は各々、アルキル基又はアリール基を表し、R5~R7が互いに結合して環を形成してもよい。 R8及びR9は各々、アリール基を表し、X は対アニオンを表す。]

【請求項2】 ラジカル発生剤がビスイミダゾール誘導 体であることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成 物

【請求項3】 前記オニウム塩のX で表される対アニオンがハロゲンイオンであることを特徴とする請求項1 記載の光重合性組成物。

【請求項4】 ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンであることを特徴とする請求項3記載の画像形成材料。

【請求項5】 請求項2に記載の光重合性組成物を赤外 光で露光することを特徴とするラジカル発生方法。

【請求項6】 親水性支持体上に、少なくとも感光層及び保護層をこの順に設けて成る平版印刷版作成用感光材料において、前記感光層がエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物、パインダー成分、前記一般式 50

(I)、(II)、(III) 又は(IV) で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有することを特徴とする平版印刷版作成用感光材料。

2

【請求項7】 請求項6に記載の平版印刷版作成用感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、新規なラジカル発生剤を用いた光重合性組成物及びラジカル発生方法に関し、更に詳しくは、オニウム塩(ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩)、光熱変換素子及びラジカル発生剤を利用した光重合性組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】重合性化合物、光重合開始剤、着色剤及び必要に応じて有機高分子パインダーから成る光重合性組成物を用いる画像形成媒体は、カラーブルーフ等の着色画像の作成用として、例えば特開昭61-188537号、同61-286858号に開示されている。これらは一般に、感光性層を画像様に露光した後、未露光部を液体で溶出して露光部より成る画像を形成するものであり、光重合開始剤は色素と組み合わせることにより紫外から可視の分光感度を有する。

【0003】又、特開平3-111402号、同4-146905号、同4-362935号には、近赤外染料と硼素塩の組合せによる光重合開始剤が知られている。これらの組合せでは、感度は高いものの感度の経時変動が大きく、保存安定性に問題がある。

【0004】更に、特公昭43-19161号には、ビスイミダゾールに紫外線を照射してラジカルを発生させ、ロイコ色素を発色させた後、可視光線により画像を定着させる方式が開示されている。この方法に示されたように、ビスイミダゾールは一般に紫外線により開裂してラジカルを発生することが知られているが、単に赤外色素と組み合わせただけではラジカルを発生しない。

【0005】別の形態として、オニウム塩の光又は熱分解によるラジカルを用いて画像を得ようとする方法も報告されている。例えばBull.Chem.Soc.Japan(ブルティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン)43,567(1970)には、オニウム塩の熱分解で生成するラジカルを用いてモノマーを重合することにより画像を得る方法が開示されているが、光熱変換材料(本発明で言う光熱変換素子)と組み合わせて用いた記載はない。

【0006】又、光重合系を利用した感光性平版印刷版

材料、及びそれを利用する平版印刷版の作成方法は多数 知られている。

【0007】従来、これらの平版印刷版形成方法に利用される光重合性組成物の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、キノン、チオアクリドン等の芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンジル、ベンジルケタール等が用いられている。これらの光重合開始剤は、その感光波長が紫外線領域にあるため、マスク材料を密着し、水銀灯などの紫外光源で露光した後、未露光部を溶出現像するものである。

【0008】近年、画像処理、光源、画像形成技術の進歩に伴い、従来よりも長波の光に感度を有する感光材料が要望されている。1例を挙げると、通信回線により伝送される画像信号、電子製版システムや画像処理システムからの出力信号で、光源を変調し、感光材料に直接走査露光をして、印刷版を形成する所謂ダイレクト製版システムである。この時の光源としてはレーザーが適している。特に、小型で低コストの、半導体レーザーの走査露光を用い、高解像度で印刷版を直接形成できる感光性平版印刷版材料の開発が望まれていた。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の問題点を改良すべく為されたものである。即ち、本発明の第1の目的は、赤外光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成できる光重合性組成物を提供することにある。第2の目的は、保存性の良好な光重合性組成物の提供にある。第3の目的は、赤外光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法の提供にある。第4の目的は、半導体レーザーの発振波長域である近赤外線領域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版の作成方法を提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の 結果、光熱変換素子、オニウム塩及びラジカル発生剤の 組合せにより、高感度でラジカル発生が可能であるとい う予期せざる結果を見い出し本発明を完成するに至っ た。

【0011】即ち、本発明の上記目的は下記の構成によって達成される。

【0012】(1)支持体上に、重合性化合物、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表されるオニウム塩の少なくとも一つ、光熱変換素子及びラジカル発生剤を含有する光重合性組成物。

[0013]

【化2】

【0014】式中、R1~R4及びR10~R13は各々、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R1~R4及びR10~R13が各々、互いに結合して環を形成してもよい。 R5、R6及びR7は各々、アルキル基又はアリール基を表し、R5~R7が互いに結合して環を形成してもよい。 R8及びR9は各々、アリール基を表し、X-は対アニオンを表す。

【0015】(2) ラジカル発生剤がピスイミダゾール 誘導体である(1) に記載の光重合性組成物。

【0016】(3)前記オニウム塩のX·で表される対アニオンがハロゲンイオンである(1)に配載の光重合性組成物。

【0017】(4) ハロゲンイオンが塩素イオン又は臭素イオンである(3) に記載の画像形成材料。

【0018】(5)(2)に記載の光重合性組成物を赤外光で露光するラジカル発生方法。

【0020】(7)(6)に記載の平版印刷版作成用感 光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、前記感 光材料の感光層に半導体レーザーで像様に走査露光を行った後、保護層及び感光層の未露光部を溶出除去する平

50 版印刷版の作成方法。

【0021】以下、本発明をより具体的に説明する。

【0022】まず、一般式(I)で表されるホスホニウム塩化合物(以下、本発明のホスホニウム塩と記す)について詳述する。

【0023】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0024】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、iーブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0025】アリール基としてはフェニル、ナフチル基 等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル、フェネ チル基等が挙げられる。

【0026】これらの基は更に置換されていてもよく、 置換基としてハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル キル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(アル 20 キル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモイ ル基、一〇〇〇R基、一〇〇〇R基(Rはアルキル基、 アリール基等の有機基)が挙げられる。

【0027】 X・で表される対アニオンとしては、1 価のアニオンであれば特に制約されないが、好ましくはハロゲンイオンであり、更に塩素及び臭素アニオンが発色 濃度の点で望ましい。対アニオンの具体例としては、プロマイド、クロライド、アイオダイド、フルオライド、パークロレート、ベンゾエート、チオシアナート、アセテート、トリフルオロアセテート、ヘキサフルオロホス 30フェート、ナイトレート、サリシネート等が挙げられる。

【0028】次に、一般式 (II) で表されるスルホニウム塩化合物 (以下、本発明のスルホニウム塩と記す) について詳述する。

【0029】Rs~Rrで表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0030】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、メチル、エチル、ブチル、iーブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル基等が挙げられる。発色濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロベンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

6

【0031】アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0032】Rs~Rrが互いに結合してS+と共に形成する環としては、ペンゾチアチオピリリウム環などが挙げられる。

【0033】これらの基は更に置換されていてもよく、 置換基としては、前配一般式 (I) で述べた基と同様の 基が挙げられる。

【0034】 X· で表される対アニオンは、一般式 (I) のX·と同義である。

【0035】更に、一般式(III)で表されるヨードニウム塩化合物(以下、本発明のヨードニウム塩と記す)について詳述する。

【0036】R₈及びR₉で表されるアリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられるが、これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としては、前記一般式(1)で述べた基と同様の基が挙げられる。

【0037】X·で表される対アニオンは、一般式

(I) のX と同義である。

【0038】次に、一般式(IV)で表されるアンモニウム塩化合物(以下、本発明のアンモニウム塩と記す)について詳述する。

【0039】 R₁₀~ R₁₃ で表される置換基の具体例としては以下の如くである。

【0040】アルキル基としては直鎖、分岐アルキル基が含まれ、例えばメチル、エチル、ブチル、i-ブチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル等が挙げられる。発色 濃度の点から炭素数1~10のアルキル基が好ましく、特にブチル基が好ましい。これらのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよく、シクロアルキル基としては5~7員環のもの(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等)が好ましい。

【0041】アリール基としてはフェニル、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはペンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0042】これらの基は更に置換されていてもよく、 置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ア ルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基(ア ルキル置換アミノ基を含む)、アルコキシ基、カルバモ イル基、-COOR基、-OCOR(Rはアルキル基、 アリール基等の有機基)が挙げられる。

【0043】以下に、本発明のオニウム塩の代表的具体 例を挙げるが、これらに限定されない。

[0044]

【化3】

$$QP - 9 C_2H_6 - P^+ - C_2H_5 Br^- QP - 10p_h - P^+ - CH_2 Cl^-$$

$$C_2H_6 Cl^-$$
OCH₃

QP—12
$$Ph$$
 $CH_3COO^ Ph-P^+-CH_2$ Ph CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 $Ph-P^+-CH_2$ Ph CH_3 CH_3

[0045]

(6)

特開平9÷34110

QS—1 -1 QS-2 CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ S⁺ CH₃

QS-3

QS-5

QS-7

QS—9

QS—12

[0046]

【化5】

QS-20
$$CH_3$$

$$S^+$$

$$CF_3SO_3^-$$

[0047]

【化6】

(8) 特開平9-34110

13

QI-1 QII-2 $Ph - I^{+} - Ph \quad Br^{-}$ $Ph - I^{+} - Ph \quad NO_{4}^{-}$

QI—5 QI—6

QI—8 $CH_3O \longrightarrow I^+ \quad CI^- \quad t^-C_4H_9 \longrightarrow I^+ \quad CF_3SO_3^-$

QI—9

t-C₄H₉

C₄H₉-t

[0048] [作7]

QN—1
$$C_4H_9$$
 | $C_4H_9 - N^+ - C_4H_9$ Br^- | C_4H_9

QN-7
$$C_{12}H_{25}$$
 QN-8 $C_{12}H_{25}$ CI

[0049]

[化8]

構造式中のPh はフェニル基を示す。

【0051】次に、光熱変換素子について詳述する。

【0052】本発明に用いる光熱変換素子は、光を吸収し効率良く熱に変換する物質であればよく、半導体レーザーを光源として使用する場合には、近赤外に吸収を持つものが好ましい。例えば、カーボンブラックや磁性粉や黒色染料を初め、赤外染料として、各種シアニン色素、アントラキノン系、インドアニリン金属錯体系、アズレニウム系、クロコニウム系、スクアリリウム系、ジチオール金属錯体系、キレート系、ナフタロシアニン金属錯体系、分子間CT系色素等を用いることができる。これらの色素は勿論、公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもでき

る。

【0053】日本化薬:IR750 (アントラキノン系);IR002,IR003 (アルミニウム系);IR820 (ポリメチン系);IRG022,IRG033 (ジインモニウム系);CY-2,CY-4,CY-9,CY-20、三井東圧;KIR103,SIR103 (フタロシアニン系);KIR101,SIR114 (アントラキノン系);PA1001,PA1005,PA1006,SIR128 (金属錯体系)、大日本インキ化学;Fastogen blue8120、みどり化学;MIR-101,1011,1021。

【0054】以下に好ましく用いられる光熱変換素子の 代表的化合物例を挙げる。

[0055]

【化9】

特開平9-34110

19

IR-1

IR-2

IR-3

[0056]

【化10】

$$C_2H_5-N+$$
 C_2H_5-N+
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

IR—10
$$Se \atop + \downarrow CH = CH \rightarrow 3 CH = CH \rightarrow 1$$

$$C_2H_5 \qquad C_2H_5 \qquad C_2H_5 \qquad C_4H_5$$
[(£11]

[0057]

$$CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3$$

$$CH_3 CH_3 CH_4$$

$$CH_3 CH_5 CH_5$$

$$CIO_4$$

IR—13

IR-14

$$\begin{array}{c|c} S \\ C_2H_5 \end{array} CH = CH \\ \begin{array}{c|c} C_2H_5 \end{array} C_2H_5 \end{array} I - CH = CH \\ \begin{array}{c|c} C_2H_5 \end{array} CH = CH \\ \begin{array}{c|c} C_2H_5 \end{array} CH = CH \\ \end{array}$$

IR—15

[0058]

25

$$\begin{array}{c|c} \text{CH}_3\text{SO}_2 & & \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{O} & & \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \\ \hline \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 \\ \hline \\ & CH_3 \\ \hline \\ & N \\ & O \\ & CH_3 \\ \hline \\ & CH_3 \\ \end{array}$$

[0059] 40 [化13]

27

IR-23

IR-24

IR--25

IR-26

IR-27

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

【0060】光熱変換素子の添加量は、通常、固形分組成の2~80重量%、好ましくは20~70重量%であり、ラジカル開始剤と同層に添加することが好ましいが、複数の層で構成される場合には別層に添加してもよい。

【0061】次にラジカル発生剤について説明する。 【0062】本発明の様式に従えば、赤外光によって光 熱変換素子から熱が発生し、熱によって本発明の特徴で あるオニウム塩とラジカル発生剤の相互作用によりラジ カルを発生すると考えている。

【0063】ラジカル発生剤としては、具体的にハロゲ

ン化物 (α-ハロアセトフェノン類、トリクロロメチルトリアジン類等)、アゾ化合物、芳香族カルボニル化合物 (ペンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、ローアシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類等)、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、過酸化物などが挙げられるが、好ましくはビスイミダゾール誘導体である。具体例を以下に示すが、これらに限られるものではない。

[0064]

【化14】

A-1 $\begin{bmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix}_2$

A-4
$$i-C_{4}H_{9}O_{3}C$$

$$i-C_{4}H_{9}O_{3}C$$

$$CO_{3}C_{4}H_{9}-i$$

【0065】本発明のラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類及び使用形態により異なるが、画像形成材料1m²当たり0.1~10gが好ましい。

【0066】感光層は、オニウム塩、ラジカル発生剤及 40 び光熱変換素子をバインダーと共に溶剤中に溶解、又は溶媒中に微粒子状に分散させ調製した感光層塗布液を、支持体上に塗布し適宜に乾燥して形成する。感光層の厚さは、乾燥膜厚で5~100μmが好ましい。

【0067】支持体としては、紙、合成紙(例えばポリプロピレンを主成分とする合成紙)、樹脂のフィルム又はシート、更には樹脂を2層以上積層してなるプラスチックフィルム又はシート、あるいは各種高分子材料、金属、セラミックもしくは木材パルプやセルロースパルプ、サルファイトパルブなどで抄造された紙等に、樹脂 50 脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、弗素樹脂、シリ

層を積層したフィルム又はシートなどを挙げることができる。このような樹脂のフィルム又はシートを構成する 樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリアエス・ル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーン、ボリカーボネート、ポリアリカーではアン、ボリカーがよりないが、ポリエーテルス・ポリスチレン等のポリアミド系樹脂、ボリエーテルエ、ポリスチレンに、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーカ樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂 典要樹脂 シリアルキッド樹脂、フェノール樹脂 典要樹脂 シリ コーン樹脂などが挙げられる。

【0068】平版印刷版作成用として用いる場合の感光 **뤔を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、** 鋼等の金属板、並びにクロム、亜鉛、鋼、ニッケル、ア ルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、 プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された 紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理 したプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの 内、好ましいのは、アルミニウム板である。

【0069】本発明の支持体としては、砂目立て処理、 陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が 施されたアルミニウム板を用いることがより好ましい。 【0070】これらの処理には公知の方法を用いること ができる。砂目立て処理の方法としては、例えば機械的 方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機 械的方法としては、例えばボール研磨法、プラシ研磨 法、液体ホーニングによる研磨法、パフ研磨法が挙げら

【0071】アルミニウム材の組成等に応じて上述の各 種方法を単独あるいは組み合わせて用いることができ る。好ましいのは、電解エッチングによる方法である。 【0072】電解エッチングは、燐酸、硫酸、塩酸、硝 酸等の酸の単独ないし2種以上混合した浴で行われる。 砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリ又は酸の水溶 液によってデスマット処理を行い、中和して水洗する。 陽極酸化処理には、電解液として、硫酸、クロム酸、蓚 酸、燐酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用 いアルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成 された陽極酸化皮膜量は1~50mg/dm2が適当で あり、好ましくは10~40mg/dm2である。陽極 酸化皮膜量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶 液に浸積し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重 量変化測定等から求められる。

【0073】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、珪 酸ナトリウム処理、重クロム酸塩水溶液処理などが具体 例として挙げられる。この他に、アルミニウム板支持体 に対して、水溶性高分子化合物や弗化ジルコン等の金属 塩水溶液による下引処理を施すこともできる。

【0074】支持体の厚さは通常3~1000 μmが好 ましく、8~300μmがより好ましい。

【0075】感光層に用いられるバインダー樹脂として は、公知の種々のポリマーを使用することができる。具 体的なパインダーの詳細は、米国特許4.072.52 7号に記載されており、より好ましくは特開昭54-9 8613号に記載されている如き芳香族性水酸基を有す ・ る単量体、例えばN- (4-ヒドロキシフェニル) アク リルアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) メタクリ ルアミド、oー、mー又はpーヒドロキシスチレン、o -、m-又はp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等 と他の単量体との共重合物、米国特許4,123,27 50 【0080】この他に、特開昭58-212994号、

6号中に記戯されるようなヒドロキシエチルアクリレー ト単位又はヒドロキシエチルメタクリレートを含むポリ マー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルア ルコール、米国特許3, 751, 257号中に記載され るようなポリアミド樹脂、米国特許3.660.097 号中に記載されるような線状ポリウレタン樹脂、ポリビ ニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールA とエピクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢 酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセ 10 ルロース樹脂などが挙げられる。

【0076】パインダー樹脂としては、これら樹脂の中 から1種又は2種以上のものを組み合わせて用いること ができる。中でも塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル 共重合樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチ レン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル スルホン、ポリビニルブチラール、スチレンーアクリロ ニトリル、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、 エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。 【0077】これらのパインダーは、1種又は2種以上 を有機溶媒に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分 散の形で使用してもよい。バインダーの使用量として は、本発明の画像形成材料の目的に応じて、又、単層構 成であるか重層構成であるかにより異なるが、支持体1 m^2 当たり1.0~20gが好ましい。

【0078】次に重合性化合物について詳述する。

【0079】 重合可能な化合物としては公知のモノマー が特に制限なく使用することができる。具体的モノマー としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブ ロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及び その誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレ ート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代 えた化合物;ポリエチレングリコールジアクリレート、 ペンタエリスリトールジアクリレート、ピスフェノール Aジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチル グリコールの ε ーカプロラクトン付加物のジアクリレー ト等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるい はこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネー ト、クロトネート、マレエート等に代えた化合物;ある いはトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレー ト、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベ ンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロール トリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びそ の誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレー ト、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代え た化合物等を挙げることができる。又、適当な分子量の オリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、 光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも 好適に使用できる。

同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に配数の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286~294頁に配数の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料額)」高分子刊行会、11~65頁に配数の化合物なども好適に用いることができる。

【0081】これらの中で、分子内に2個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明において 10は好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが望ましい。又、本発明では、これらのモノマー又はプレポリマーの内、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0082】エチレン性不飽和基を有する化合物は、感 光層中に好ましくは20~80重量%、より好ましくは 30~60重量%含有される。

【0083】平版印刷版作成用感光材料(以下、単に感光材料とも称す)は、光熱変換材料を含む感光層の他に、中間層、保護層、下引層等の補助層を有してもよい。

【0084】次に、本発明の感光材料を用いた画像形成 方法について説明する。感光材料を画像様に露光すると 露光量に応じて光熱変換材料により熱が発生し、この熱 によりラジカル発生剤とオニウム塩が相互作用してラジ カルが生成する。ラジカル重合により画像形成をする材 料に用いた場合には、生成したラジカルにより重合が起 こり画像が形成される。感光材料に対する露光には、太 陽光、タングステン光、水銀ランプ、ハロゲンランプ、 キセノンランプ、レーザー光、発光ダイオード、CRT 30 等を用いることができる。上記のラジカル重合により画 像形成をする材料としては感光性層に少なくともエチレ ン性不飽和結合を有する重合可能な化合物、及び必要に 応じて着色剤を含有している。このようなエチレン性不 飽和結合を有する重合可能な化合物としては、架橋可能 な公知のモノマーが特に制限なく使用することができ る。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキ シルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレー ト、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能ア クリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアク 40 リレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネー ト、マレエート等に代えた化合物、ポリエチレングリコ ールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレ ート、ピスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピ バリン酸ネオペンチルグリコールの ε - カプロラクトン 付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル 及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタク リレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等 に代えた化合物、あるいはトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ 50

アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ ート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリ ル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレ ートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、 マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。 又、エチレン性不飽和結合を有する樹脂は、適当な分子 量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入 し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれる ものも好適に使用できる。この他に、特開昭58-21 2994号、同61-6649号、同62-46688 号、同62-48589号、同62-173295号、 同62-187092号、同63-67189号、特開 平1-244891号等に記載の化合物などを挙げるこ とができ、更に「11290の化学商品」(前出), 2 86~294頁に記載の化合物、「UV·EB硬化ハン ドブック(原料編)」(前出),11~65頁に記載の 化合物なども本発明においては好適に用いることができ る。これらの中で、分子内に2個以上のアクリル又はメ タクリル基を有する化合物が本発明においては好まし く、更に分子量が10,000以下、より好ましくは 5,000以下のものが好ましい。又、本発明では、こ れらのモノマーあるいはプレポリマーのうち1種又は2 種以上を混合して用いることができる。

34

【0085】エチレン性不飽和結合を有する重合可能な 化合物は、感光性層形成組成物中、通常5重量%以上、 より好ましくは15重量%以上にするのが好ましい。

【0086】感光層には必要に応じてパインダー樹脂が 用いられる。パインダー樹脂としては、ポリエステル系 樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹 脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン 系樹脂、塩化ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、 スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリピニルアルコ ール、ポリピニルピロリドン、ポリスルホン、ポリカブ ロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹 脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙 げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例え ばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリ プロピレンなどは、前述のエチレン性不飽和結合を有す る化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好 適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述 の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせ て用いることができる。

【0087】これらのパインダー樹脂は、前記エチレン 性不飽和結合を有する重合可能な化合物100重量部に 対して500重量部以下、より好ましくは200重量部 以下の範囲で使用するのが好ましい。

【0088】本発明の1形態として着色剤により着色してもよい。着色剤は、少なくとも350~700nmの波長範囲において任意の点の吸光度(本発明において吸光度とは透過浪度を意味する)が3.0以上になるよう

構成されている。この着色剤は感光層内に含まれる。 【0089】着色剤としては、カーポンプラック、酸化 チタン、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、 アントラキノン系顔科、キナクリドン系顔料や、クリス タルバイオレット、メチレンブルー、アゾ系染料、アン トラキノン系染料、シアニン系染料等の公知の顔料及び /又は染料を上記吸光度を満足するように1種又は2種 以上を組み合わせて感光層に含有させる。

【0090】着色剤の添加量としては、感光層又は色材 **層形成組成物中10~80重量%が好ましく、より好ま 10** しくは15~70重量%である。

【0091】感光層又は色材層内へ着色剤を添加せしめ るためには、着色剤以外の感光層組成物内に、着色剤を サンドミル、ボールミル、アトライター、超音波分散 機、ジェットミル、ホモジナイザー、遊星ミル等公用の 装置を用いて分散・混合し、更に必要に応じて塗工液を 滤過して使用すればよい。

【0092】本発明に係る感光層には、目的を損なわな い範囲で増感剤、熱重合禁止剤、熱溶融性化合物、酸素 補足剤、可塑剤等の他の成分を含有せしめることは任意 20 である。

【0093】 増感剤としては、特開昭64-13140 号に記載のトリアジン系化合物、特開昭64-1314 1号に記載の芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩、 特開昭64-13143号に記載の有機過酸化物、特公 昭45-37377号や米国特許3,652,275号 に記載のビスイミダゾール化合物、チオール類等が挙げ られる。増感剤の添加量は、エチレン性不飽和結合を有 する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量 部に対して10重量部以下、好ましくは0.01~5重 30 量部程度添加される。

【0094】熱重合防止剤としては、キノン系、フェノ ール系等の化合物が好ましく用いられる。例えばハイド ロキノン、ピロガロール、pーメトキシフェノール、カ テコール、βーナフトール、2,6ージーtープチルー p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合 を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100 重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01~ 5 重量部程度添加される。

【0095】酸素クエンチャーとしてはN, N-ジアル 40 キルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4.7 72,541号の11カラム58行目~12カラム35 行目に記載の化合物が挙げられる。

【0096】可塑剤としてはフタル酸エステル類、トリ メリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他 飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、枸橼酸エス テル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ステ アリン酸エポキシ類、正燐酸エステル類、亜燐酸エステ ル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

り、加熱時に可逆的に液体となる化合物が用いられる。 前記熱溶融性物質としては、テルピネオール、メントー ル、1,4-シクロヘキサンジオール、フェノール等の アルコール類;アセトアミド、ペンズアミド等のアミド 類;クマリン、桂皮酸ペンジル等のエステル類;ジフェ ニルエーテル、クラウンエーテル等のエーテル類;カン ファー、pーメチルアセトフェノン等のケトン類;パニ リン、ジメトキシベンズアルデヒド等のアルデヒド類; ノルポルネン、スチルベン等の炭化水素類;マルガリン 酸等の高級脂肪酸;エイコサノール等の高級アルコー ル;パルミチン酸セチル等の高級脂肪酸エステル;ステ アリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド; ベヘニルアミン 等の高級アミンなどに代表される単分子化合物、蜜蝋、 キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステル ワックス、モンタン蝋、カルナパワックス、アミドワッ クス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワ ックスなどのワックス類、エステルガム、ロジンマレイ ン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体、フ ェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフ タレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタ ジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカプロラクト ン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコールなどのポリオレフィンオキサイドなどに代表さ れる高分子化合物などを挙げることができる。

【0098】更に、感光性層には、必要に応じて酸化防 止剤、フィラー、帯電防止剤などをを添加してもよい。 【0099】酸化防止剤としては、クロマン系化合物、 クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノ ン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系 化合物、硫黄系化合物、燐系化合物などが挙げられ、特 開昭59-182785号、同60-130735号、 同61-159644号、特開平1-127387号、 「11290の化学商品」(前出), 862~868頁 等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐 久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることが できる。

【0100】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂 粒子を挙げることができる。無機微粒子としては、シリ カゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸 バリウム、タルク、クレー、カオリン、酸性白土、活性 白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子とし ては、弗素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹 脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子、帯電防止剤と しては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性 剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性 **微粒子などの他、「11290の化学商品」(前出)**, 875~876頁などに記載の化合物も好適に用いるこ とができる。

【0101】本発明において、感光層は単層で形成され 【0097】熱溶融性化合物としては、常温で固体であ so てもよいし、2層以上の複数層で構成されてもよい。

又、複数層で構成する場合は、組成の異なる感光性層で 構成してもよく、この場合は着色剤を含有しない感光層 を含んでいてもよい。

【0 1 0 2】感光層の厚みは0.2~10μmが好ましく、より好ましくは0.5~5μmである。

【0103】感光層は、形成成分を溶媒に分散あるいは 溶解して塗工液を調製し、前記中間層上に直接積層塗布 し乾燥するか、又は後述するカバーシート上に塗布し乾 燥して形成される。

【0104】 塗工法に用いる溶媒としては、水、アルコ 10 ール類(エタノール、プロパノール等)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等)、芳香族類(トルエン、キシレン、クロルベンゼン等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、塩素系溶剤(クロロホルム、トリクロルエチレン等)、アミド系溶剤(ジメチルホルムアミド、Nーメチルピロリドン等)、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0105】塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗別け塗布法、押出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。

[0106]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明 する。

38

【0107】(支持体A及びBの作成) 厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050, 調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。

【0108】次いで、このアルミニウム板を1.0重量%の塩酸水溶液中、25℃・100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。この粗面化アルミニウム板を40%燐酸溶液中で、30℃・4A/dm²の条件で6分間陽極酸化処理を行い、更に硅酸ナトリウムで封孔処理を行って支持体を作成した。

【0109】 (平版印刷版用感光材料の作成)上記支持体上に、下記組成の光重合性組成物強布液をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚2.0 μmとなるように塗布し感光層を形成した。

[0110]

光重合性組成物

バインダー樹脂(ヒドロキシエチルメタクリレート/メチルメタクリレート/
ブチルアクリレート/アクリル酸=30/50/5/15) 50重量部
モノマー(ジペンタエリスリトールへキサクリレート) 50重量部
ラジカル発生剤(A-1) 5重量部
光熱変換材料(IR-5) 10重量部
オニウム塩(Q-1) 5重量部
メチルエチルケトン 400重量部

感光層上に、ポリビニルアルコール(日本合成化学社製: ゴーセノールGL-05)の10%水溶液を乾燥膜厚2.0μmとなるようにワイヤーバーで塗布・乾燥して保護層を設けた。得られた感光材料を遮光下で80℃・2分熱処理して評価用感光材料1とした。

【0111】 (画像作成と評価) 作成した感光材料を以下の条件で画像露光した。

【0112】光源:LT090MD (シャープ製,出力 100mW,主波長830nm) 光学効率:67%

露光ピーム径:1 / e²=10 μm (パワー密度:85 307W/c m²)

露光ピッチ: 6 μm

露光後の感光材料を、以下の組成の現像液中に25℃、45秒浸漬して、保護層及び未露光部の感光層を溶出したものを水洗後、乾燥して画像を得た。

[0113]

現像液組成

ペンジルアルコール360重量部ジエタノールアミン210重量部ペレックスNBL180重量部(花王製: tープチルナフタレンスルホン酸ナトリウム)

(化工製・tーフテルテファレンスルホン酸デドリリム) 亜硫酸カリウム

3000重量部

水

感度と保存性を以下のように評価した。

【0114】 <感度>画像形成に必要な最低露光エネルギー(10μmの線幅が再現できる露光量)を測定した。値が小さい程、高感度である。

【0115】<保存性>55℃・20%RHに7日間保存後の感度を測定した。保存前の感度との差が少ない程、保存性が良好である。

90重量部

50 【0116】次に感光層の組成を表1に示すように変更

39

した以外は感光材料1と同様に感光材料2~20を作成

[0117]

し、同様に画像を作成し評価した。

【表1】

感光材料No.	光重合	オニウム	光熱変換	感度(al/ca ²)		
	開始剤	塩	案子	保存前	保存後	
1 (本発明)	A-1	QN-1	IR-5	3. 1	3.5	
2 (本発明)	A – 1	QN-1	1R-4	2.8	3. 2	
3 (本発明)	A-1	QN-1	IR-13	4.3	4.8	
4 (本発明)	A-2	QN-1	IR-5	3. 3	3.7	
5 (本発明)	A - 3	QN-1	1 R - 5	3.5	3.9	
6 (本発明)	A-4	QN-1	IR-5	7. 3	7.6	
7 (本発明)	A - 2	QN-1	I R - 17	4. 2	4.5	
8 (本発明)	A - 3	QN-1	IR-18	4.8	5.1	
9 (本発明)	A-1	QN-2	IR-22	3.4	3.9	
10(本発明)	A - 2	QN-3	ÇВ	5. 2	5.4	
11(本発明)	A - 3	QN-16	IR-5	6.1	6.5	
12(本発明)	A-1	Q S -15	IR-4	6.8	7.5	
13(本発明)	A-2	Q1-9	IR-5	5.4	5.9	
14(本発明)	A - 3	QP-1	IR-5	5.9	7.1	
15(本発明)	A - 4	QP-10	1 R - 5	6.2	6.8	
16(本発明)	A – 2	Q S - 1	IR-5	6.6	7.1	
17(本発明)	A - 3	QS-8	1 R - 5	7.0	7.4	
18(比較例)	A-1	_	1 R - 5	85	90	
19(比較例)	-	QN-1	IR-5	105	110	
20(比較例)			IR-C	1.1	150	

[0118]

IR—C

【化15】

【0119】表の結果から、ラジカル発生剤とオニウム 塩が組み合わされることにより、初めて感度が良好で保 存後の変動も少ないことが解る。

[0120]

【発明の効果】本発明により、近赤外線領域に高い感度を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料を用いて平版印刷版を提供できた。

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 6
 識別記号
 庁内整理番号
 F I
 技術表示箇所

 G 0 3 F
 7/031
 G 0 3 F
 7/031

 7/20
 5 0 5
 7/20
 5 0 5